

(10)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-274703

(43)Date of publication of application : 08.11.1990

(51)Int.Cl. C08F 10/00

C08F 4/642

(21)Application number : 02-055181 (71)Applicant : HOECHST AG

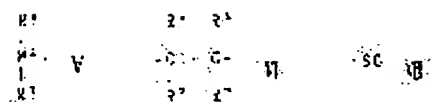
(22)Date of filing : 08.03.1990 (72)Inventor : WINTER ANDREAS
ROHRMANN JUERGEN
ANTBERG MARTIN
DOLLE VOLKER
SPALECK WALTER

(30)Priority

Priority number : 89 3907965 Priority date : 11.03.1989 Priority country : DE

(54) PRODUCTION OF SYNDIOTACTIC POLYOLEFIN

BEST AVAILABLE COPY



CONSTITUTION: In producing a syndiotactic polyolefin by (co)polymerizing an olefin of formula I (Ra and Rb are each H, a 1-28C alkyl or may be combined with other atoms to form a ring) at -60 to 200°C under a pressure of 0.5-100 bar in the presence of a catalyst comprising a transition metal component being a metallocene

and a lunear aluminoxane represented by formula II (R9 is a 1-6C alkyl, a phenyl or the like; and n is 2-50) and/or a cyclic aluminoxane represented by formula III (R9 and n are as defined above) in a solution state, a suspension state or a vapor phase, the polymerization is practiced in the presence of a catalyst in which the transition metal component comprises a compound of formula IV (M2 is Ti, Zr or the like; R1 and R2 are each H, a halogen, a 1-10 C alkyl or the like; R3 and R4, which are different from each other, are each a mono- or poly-nuclear hydrocarbon group which together with the central atom M1 may form a sandwich structure; R5 is a group of formula V, VI, VII or the like; R6 and R7 are each H, a halogen, a 1-10C alkyl or the like; and M2 is Si, Ge or Sn).

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-274703

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 10/00
4/642

識別記号

M J F
M F G

庁内整理番号

8721-4 J
6779-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑮ 発明の名称 シンジオタクチック-ポリオレフィンの製造方法

⑯ 特 願 平2-55181

⑰ 出 願 平2(1990)3月8日

優先権主張 ⑱ 1989年3月11日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3907965.1

⑳ 発 明 者 アンドレアス・ウイン ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌス、グンデルハ
ター ルトストラーセ、2
㉑ 発 明 者 ユルゲン・ロールマン ドイツ連邦共和国、リーデルバツハ、デイ・リツテル ウ
イ-ゼン、10
㉒ 発 明 者 マルティン・アントベ ルク ドイツ連邦共和国、ホ-フハイム・アム・タウヌス、ザツ
ハゼンリング、10
㉓ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国、フランクフルト・アム・マイン (番地
ゲゼルシャフト なし)
㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名
最終頁に続く

明細書

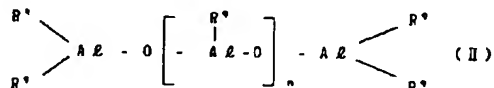
1. 発明の名称 シンジオタクチック-ポリオレ
フィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 式 $R^1 \cdot CH-CHR^2$

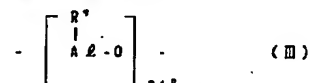
[式中、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっ
ていてもよく、水素原子または炭素原子数 1
~28のアルキル基であるかまたは
 R^1 および R^2 はそれらが結合する原子と一
緒に環を形成していてもよい。]

で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態
でまたは気相において -60~200 °C の温度、0.
5 ~100 bar の圧力のもとで、遷移金属成分と
してのメタロセンと式 (II)

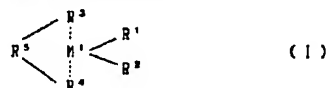


[式中、 R^1 は炭素原子数 1~6 のアルキル基、
またはフェニル基またはベンジル基を意味し
そして n は 2~50 の整数である。]

で表される環状の種類および/または式 (III)



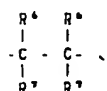
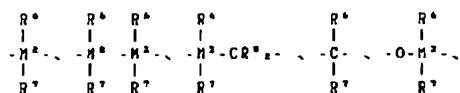
[式中、 R^1 および n は上記の意味を有する。]
で表される環状の種類のアルミノキサンとより
成る触媒の存在下に重合または共重合すること
によってシンジオタクチック-ポリオレフィン
を製造するに当たって、
重合を、遷移金属成分が式 (I)



[式中、 M はチタニウム、ジルコニウム、バナ
ジウム、ニオブまたはタンタルであり、
 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているも
よく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数
1~10のアルキル基、炭素原子数 1~10のア
ルコキシ基、炭素原子数 6~10のアリアル基、
炭素原子数 6~10のアリアルオキシ基、炭素

原子数 2~10のアルケニル基、炭素原子数 7~40のアリールアルキル基、炭素原子数 7~40のアルキルアリール基または炭素原子数 8~40のアリールアルケニル基を意味し、 R^2 および R^3 は異なっており、中心原子 M^1 と一緒にサンドイッチ構造を形成し得る単核、または多核炭化水素基を意味し、

R^4 は



$=BR^4$ 、 $-AlR^4$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

$=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^4$ 、 $=CO$ 、 $=PR^4$ または $=P(O)R^4$

を意味し、その際 R^4 、 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1~10のアルキル基、炭素原子数 1~10のフルオロアルキル基、炭

素原子数 6~10のフルオロアリール基、炭素原子数 6~10のアリール基、炭素原子数 1~10のアルコキシ基、炭素原子数 2~10のアルケニル基、炭素原子数 7~40のアリールアルキル基、炭素原子数 8~40のアリールアルケニル基または炭素原子数 7~40のアルキルアリール基を意味するかまたは

R^4 および R^5 または R^4 および R^6 はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成し、そして

M^1 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。]

で表される化合物である触媒の存在下に実施することを特徴とする、上記シンジオタクチック・ポリオレフィンの製造方法。

2) 請求項 1 に記載に従って製造されたシンジオタクチック・ポリオレフィンをフィルムおよび、押出成形、射出成形、ブロー成形または圧縮焼結成形による成形体の製造に用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

- 3 -

本発明は、工業的に大規模に用いることのできるシンジオタクチック・ポリオレフィンの新規の製造方法に関する。

[従来技術]

シンジオタクチック・ポリオレフィン、特にシンジオタクチック・ポリプロピレンそれ自体は公知である。しかしながら、その重合体は工業的に興味をもてる重合条件のもとで適当な収率で未だ製造できない。

例えば、シンジオタクチック・ポリプロピレンが VC 24、アニソール、ヘプタンおよびジブチルアルミニウム・クロライドより成る触媒系の存在下に -78°C でプロピレンを重合することによって製造できることが公知である (B. Lotz 等、Macromolecules 21、(1988)、2375 参照)。しかしながらシンジオタクチック指数 (= 76.9 %) および収率 (= 0.16 %) は低すぎる。

更に、狭い分子量分布を持つシンジオタクチック・ポリプロピレンをイソプロピレン-(シクロペンタジエニル)-(9-フルオレニル)-ジルコ

- 4 -

ニウム・ジクロライドまたはイソプロピレン-(シクロペンタジエニル)-(9-フルオレニル)-ハフニウム・ジクロライドとメチルアルミノキサンのより成る触媒によって $25\sim 70^\circ\text{C}$ の温度で相当に改善された収率で得ることができるとも公知である (J. A. Ewen 等、J. Am. Chem. Soc.、110 (1988)、6255 参照)。それにもかかわらず、上記ジルコニウム化合物にて得ることのできる重合体の分子量は未だ小さ過ぎ、上記ハフニウム化合物にて得ることのできる収率は工業的方法には不適当である。また達成できるシンジオタクチック特性は未だ改善する必要がある。

[発明の解決しようとする課題]

それ故に本発明の課題は、高分子量、狭い分子量分布そして 90% より多いシンジオタクチック指数リオレフィンを持つシンジオタクチック・ポリオレフィンを高収率で得ることのできる方法を見出すことである。

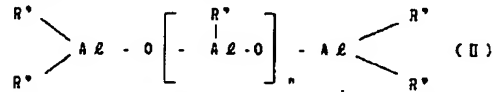
[発明の対象]

それ故に本発明は、式



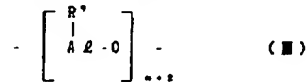
[式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子または炭素原子数 1~28のアルキル基であるかまたは R^a および R^b はそれらが結合する原子と一緒に環を形成していてもよい。]

で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相において -60~200 °C の温度、0.5~100 bar の圧力のもとで、遷移金属成分としてのメタロセンと式 (II)



[式中、 R^a は炭素原子数 1~6 のアルキル基、またはフェニル基またはベンジル基を意味し、そして n は 2~50 の整数である。]

で表される鎖状の種類および/または式 (III)

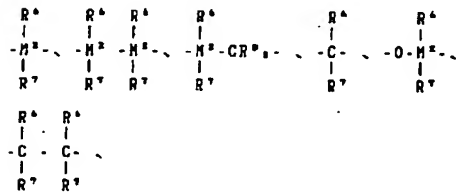


- 7 -

~40 のアリールアルケニル基を意味し、

R^a および R^b は互いに異なっており、中心原子 M^1 と一緒にサンドイッチ構造を形成し得る単核、または多核炭化水素基を意味し、

R^a は

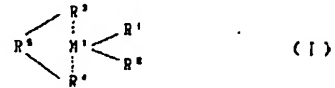


$-BR^a$ 、 $-AlR^a$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO$ 、 $-SO_2$ 、 $-NR^a$ 、 $-CO$ 、 $-PR^a$ または $-P(O)R^a$ を意味し、その際 R^a 、 R^b および R^c は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1~10 のアルキル基、炭素原子数 1~10 のフルオロアルキル基、炭素原子数 6~10 のフルオロアリール基、炭素原子数 6~10 のアリール基、炭素原子数 1~10 のアルコキシ基、炭素原子数 2~10 のアル

[式中、 R^a および n は上記の意味を有する。]

で表される環状の種類のアルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合または共重合することによってシンジオタクチック-ポリオレフィンを製造するに当たって、

重合を、遷移金属成分が式 (I)



[式中、 M^1 はチタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、

R^a および R^b は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1~10 のアルキル基、炭素原子数 6~10 のアリール基、炭素原子数 6~10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2~10 のアルケニル基、炭素原子数 7~40 のアリールアルキル基、炭素原子数 7~40 のアルキルアリール基または炭素原子数 8

- 8 -

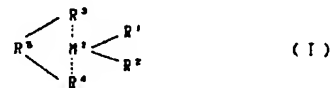
ケニル基、炭素原子数 7~40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8~40 のアリールアルケニル基または炭素原子数 7~40 のアルキルアリール基を意味するかまたは

R^a および R^b または R^a および R^b はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成し、そして

M^1 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。]

で表される化合物である触媒の存在下に実施することと特徴とする、上記シンジオタクチック-ポリオレフィンの製造方法に関する。

本発明の方法で用いる触媒は、アルミノキサンと式 (I)



で表されるメタロセンとで構成されている。

式 (I) 中、 M^1 はチタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルより成る群から選ばれた金属であり、特にジルコニウム

である。

R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素原子数 1~10、殊に 1~3 のアルキル基、炭素原子数 1~10、殊に 1~3 のアルコキシ基、炭素原子数 6~10、殊に 6~8 のアリール基、炭素原子数 6~10、殊に 6~8 のアリールオキシ基、炭素原子数 2~10、殊に 2~4 のアルケニル基、炭素原子数 7~40、殊に 7~10 のアリールアルキル基、炭素原子数 7~40、殊に 7~12 のアルキルアリール基、炭素原子数 8~40、殊に 8~12 のアリールアルケニル基またはハロゲン原子、殊に塩素原子を意味する。

R^3 および R^4 は互いに異なってもよく、中心原子 M^1 と一緒に成ってサンドイッチ構造を形成し得る単核または多核炭化水素残基を意味する。

R^5 および R^6 は好ましくはフルオレニル基およびシクロペンタジエニル基であり、それら基の基礎構造が追加的な置換基を有していてもよい。

- 1 1 -

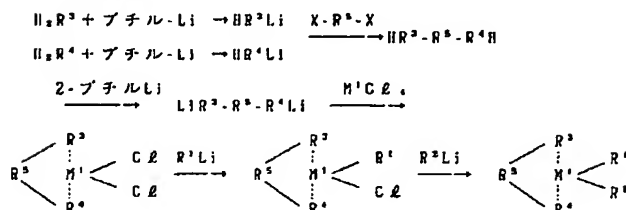
炭素原子数 7~40、殊に 7~10 のアリールアルキル基、炭素原子数 8~40、殊に 8~12 のアリールアルケニル基または炭素原子数 7~40、殊に 7~12 のアルキルアリール基を意味するかまたは

R^7 および R^8 または R^9 および R^{10} はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成する。

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、殊に珪素またはゲルマニウムである。

R^1 は殊に $=CR^2R^3$ 、 $=SiR^2R^3$ 、 $=GeR^2R^3$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^2$ または $=P(O)R^2$ である。

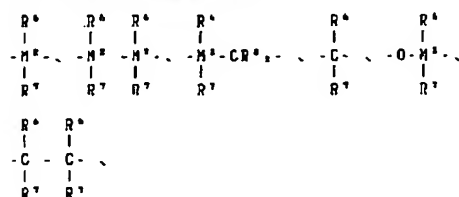
上記のメタロセンは以下の一般的反応式によって製造できる：



- 1 3 -

R^3 は R^2 および R^4 に結合している単核成分-

または多数構成員であり、そして

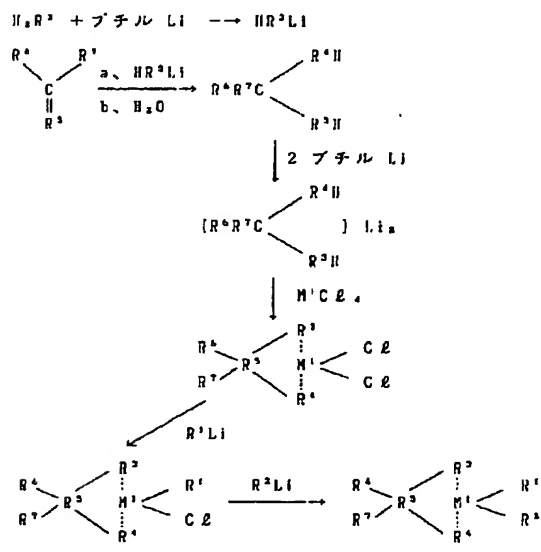


$-BR^3$ 、 $-AlR^3$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^3$ 、 $=CO$ 、 $=PR^3$ または $=P(O)R^3$ を意味し、その際 R^2 、 R^7 および R^8 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、炭素原子数 1~10、殊に 1~3 のアルキル基、特にメチル基、炭素原子数 1~10 のフルオロアルキル基、特に CF_3 基、炭素原子数 6~10 のフルオロアリール基、特にペンタフルオロフェニル基、炭素原子数 6~10、殊に 6~8 のアリール基、炭素原子数 1~10、殊に 1~4 のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素原子数 2~10、殊に 2~4 のアルケニル基、

- 1 2 -

($X = Cl$ 、 Br 、 I 、 O -トシル基)

または

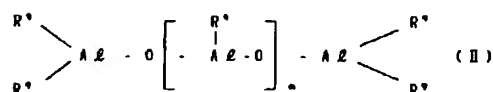


特に有利に使用されるメタロセン化合物は、
(アリールアルキリデン) (9-フルオレニル) (シ

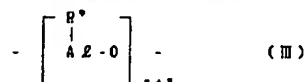
クロペンタジエニル) ジルコニウム-ジクロライド、(ジアリールメチレン)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウム-ジクロライドおよび(ジアルキルメチレン)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウム-ジクロライドである。

[メチル(フェニル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウム-ジクロライド、(ジフェニルメチレン)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウム-ジクロライドおよび(ジメチルメチレン)(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル) ジルコニウム-ジクロライドが特に有利である。

共触媒は、式(II)



で表される線状の種類および/または式(III)



- 15 -

原子当たり約 1 mol の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を使用する量のアルミニウム-トリアルキルを添加する。アルカンの放出下にゆっくり加水分解した後、反応混合物を室温で24~48時間放置し、その際に場合によっては温度が約30℃を超えないように冷却しなければならない。次いでトルエンに溶解したアルミノキサンから硫酸銅を濾去し、トルエンを減圧下に留去する。この製造方法では低分子量のアルミノキサンがアルミニウム-トリアルキルの放出下により大きいオリゴマーに縮合すると考えられる。

更にアルミノキサンは、不活性の脂肪族または芳香族溶剤、殊にヘプタンまたはトルエンに溶解したアルミニウム-トリアルキル、殊にアルミニウム-トリメチルを結晶水含有のアルミニウム塩、殊に硫酸アルミニウムと-20~100℃の温度で反応させた場合にも得られる。この方法では溶剤と用いるアルミニウムアルキルとの容量比が1:1~50:1、殊に5:1であり、アルカンの放出によってコントロールできる反応

で表される環状の種類アルミノキサンである。

式IIおよびIII中、基 R^* は炭素原子数1~6のアルキル基、殊にメチル基、エチル基、イソブチル基、ブチル基またはネオペンチル基またはフェニル基またはベンジル基である。メチル基が特に有利である。 n は2~50、殊に5~40の整数である。しかしながらアルミノキサンの正確な構造は知られていない。

アルミノキサンは種々の方法で製造することができる。

可能な方法の一つは、アルミニウムトリアルキルの薄い溶液に水を注意深く添加するものであり、この場合アルミニウム-トリアルキル、殊にアルミニウム-トリメチルの溶液および水を最初に多量の不活性溶剤中に少量ずつ導入しそして各添加の間、ガスの発生が終わるのを待つ。

他の方法では、細かく粉碎した硫酸銅五水和物をガラス製フラスコ中でトルエンに懸濁させ、不活性ガス雰囲気にて約-20℃で、4個のAl

- 16 -

時間は1~200時間、殊に10~40時間である。

結晶水含有アルミニウム塩の内、沢山の結晶水を含有するものを用いるのが有利である。特に、硫酸アルミニウム水和物、なかでもIモルの $Al_2(SO_4)_3$ 当たり16あるいは18モルの H_2O を持つ結晶水高含有量の $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ および $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ が有利である。

アルミノキサンを製造する別の方法の一つは、アルミニウムトリアルキル、殊にアルミニウムトリメチルを重合用容器中に予め入れられた懸濁剤、殊に攪拌単量体中、ヘプタンまたはトルエン中に溶解し、次いでアルミニウム化合物を水と反応させることを本質としている。

アルミノキサンを製造する為の上に説明した方法の他に、使用可能な別の方法もある。製造方法の種類に関係なく、あらゆるアルミノキサン溶液を遊離状態でまたは付加物として存在する未反応アルミニウム-トリアルキルを色々な量で含有している点で共通している。この含有量は、用いるメタロセン化合物によって相違し

ている触媒能力に影響を及ぼすかどうか未だ正確に明らかに成っていない。

メタロセンを重合反応において使用する以前に式(II)および/または式(III)のアルミノキサンにて予備活性化することできる。重合活性はこの方法で著しく向上しそして粒子形態を改善する。

遷移金属化合物の予備活性化は溶液状態で行う。この予備活性化において、メタロセンをアルミノキサンの不活性化炭化水素溶液に溶解するのが特に有利である。不活性化炭化水素としては脂肪族-または芳香族炭化水素が適している。

特にトルエンを用いるのが有利である。

溶液中のアルミノキサンの濃度は約1重量%乃至飽和限界までの範囲、殊に5~30重量%の範囲内である(それぞれの重量%は溶液全体を基準とする)。メタロセンは同じ濃度で使用することができる。しかしながら1molのアルミノキサン当たり 10^{-4} ~1molの量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は5分~60時間、

殊に5~60分である。 $-78 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、殊に $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の温度で実施する。

著しく更に長い予備活性化時間が可能であるが、一般にはそれが活性の向上も活性の低下ももたらさない。しかし保存の目的のためには充分に意義があり得る。

重合は公知の様に、溶液状態、懸濁状態または気相中で連続的にまたは不連続的に一段階または多段階で $-60 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、特に $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で実施する。

重合系の全圧は $0.5 \sim 100$ barである。特に工業的に興味を持たれる $5 \sim 60$ barの圧力範囲内で重合するのが有利である。重合温度より高い沸点の単量体は標準圧で重合するのが有利である。

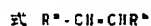
この反応ではメタロセン化合物を、 1 dm^3 の溶剤あるいは 1 dm^3 の反応器容積当たり遷移金属に關して $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モル、殊に $10^{-4} \sim 10^{-3}$ モルの濃度で使用する。アルミノキサンは、 1 dm^3 の溶剤あるいは 1 dm^3 の反応器容積当たり 10^{-4}

- 19 -

~ 10^{-1} モル、殊に $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モルの濃度で使用する。しかしながら原則として更に高濃度も可能である。

重合を懸濁重合または溶液重合として実施する場合には、テグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤を用いる。例えば反応を脂肪族-または脂環式炭化水素中で実施する。挙げることのできるかゝる溶剤の例にはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。

更に、ベンジンまたは水素化ジゼル油留分も使用できる。トルエンも使用できる。重合を液状の単量体中で実施するのが有利である。



(式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1~28のアルキル基であるかまたは R^a および R^b はそれらが結合する原子と一緒に環を形成していてもよい。)

- 20 -

で表されるオレフィン重合または共重合する。かゝるオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ノルボルネンまたはノルボルナジエンがある。プロピレン、1-ブテンおよび4-メチル-1-ペンテンが有利である。

重合は、本発明で使用する触媒系が時間の経過と共に重合活性をあまり下げないことが判っているので、任意の期間が可能である。

非常に狭い粒度分布および高い嵩密度を持つ緊密な球状粒子より成る重合体粉末が本発明の方法によって製造できる。この重合体粉末は非常に良好な自由流動性に特徴がある。

この重合体は非常に高い分子量、非常に狭い分子量分布(多分散度)および非常に高いシンジオタクチック指数を有している。この重合体から製造された成形体は高い透明度、柔軟性、引裂強度および優れた表面光沢に特徴がある。

従来のメタロセンを用いた場合よりも本発明の特別な橋掛けメタロセンを用いることによ

- 21 -

- 30 -

- 22 -

ってより高分子量の重合体が製造される。同時に、シンジオタクチック指数が著しく改善される。

本発明によって製造される重合体はフィルムおよび中空体の製造に特に通している。

[実施例]

以下の実施例にて本発明を更に詳細に説明する。各略字は以下の意味を有している：

VN = 粘度数 (cm^2/g)、

M_w = 重量平均分子量 (g/mol)、

M_n = 数平均分子量 (g/mol)、

M_w/M_n = 多分散度 (polydispersity)

分子量はゲルパーミッシュンクロマトグラフィーによって測定した。

SI = シンジオタクチック指数 (^{13}C -NMR-分光器によって測定)

n_{ave} = 平均シンジオタクチック-ブロック長さ

$(1 + \frac{n_{\text{ave}}}{n})$

BIN = 鋼球押込高度 (Nmm^{-2}) (DIN 53456/1973)

に従い 4mmの厚さの平板の試験体を測定する)

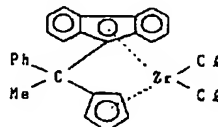
HFI = メルトフローインデックス (230 °C、5

kg ; DIN 53735)

メクロセン合成の以下の作業全てを無水溶剤を用いて不活性ガス雰囲気で実施した。

実施例 1

[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド



50 cm^3 のテトラヒドロフラン中に 67.8 mmol のリチウムフルオレンを溶解した溶液を、40 cm^3 のテトラヒドロフラン中に 11.4g (67.8 mmol) の 6-メチル-6-フェニル-フルベンを溶解した溶液に室温で添加する。この混合物を室温で 2 時間攪拌した後に、60 cm^3 の水を添加する。この操作の間に沈澱した物質を吸引濾過によって

- 23 -

濾過し、ジエチルエーテルで洗浄しそして油圧ポンプ式真空装置で乾燥する。19.1g (84.2%) の 2,2-シクロペンタジエニル (9-フルオレニル)-エチルベンゼンが得られる (補正元素分析: ^1H -NMR スペクトル)。

10.0g (29.9 mmol) のこの化合物を 60 cm^3 のテトラヒドロフランに溶解し、26 cm^3 (65 mmol) の *n*-ブチルリチウム 2.5 mol 濃度ヘキサン溶液を 0°C で添加する。この混合物を 15 分間攪拌した後に、溶剤を減圧状態でストリッピングする。残留する暗赤色の残渣をヘキサンで数回洗浄しそして油圧ポンプ式真空装置で減圧下に乾燥する。15.6g の赤色のジリチウム塩がテトラヒドロフラン付加物として得られる。このものは約 30% のテトラヒドロフランを含有している。

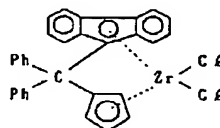
14.9 mmol のジリチウム塩を、70 cm^3 の CH_2Cl_2 に 3.48g (14.9 mmol) の ZrCl_4 を懸濁させた懸濁液に添加する。この混合物を室温にゆっくり加温した後に、更に 1 時間室温で攪拌し、64 フリットの上で濾過する。残渣を CH_2Cl_2 で

- 24 -

数回濯ぐ。赤色の濾過液を十分に濃縮しそして橙赤色の残渣を CH_2Cl_2 から析出させる。1.0g (25%) のメチルフェニルメチレン-(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドがピンク色の結晶粉末として得られる。 ^1H -NMR スペクトル (100 MHz, CDCl_3): 7.1 ~ 8.25 (m, Flu-H, Ph-H), 6.90 (m, Ph-H), 6.10 ~ 6.50 (m, Ph-H, Cp-H), 5.9.0, 5.75 (2x m, Cp-H), 2.55 (s, CH_3)。

実施例 2

ジフェニルメチレン (9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド



12.3 cm^3 (30.7 mmol) の *n*-ブチルリチウム 2.5 mol 濃度ヘキサン溶液を、60 cm^3 のテトラヒドロフランに 5.10g (30.7 mmol) のフルオレン

- 25 -

- 31 -

- 26 -

を溶解した溶液に室温でゆっくり添加する。40分後に、7.07g (30.7mmol) のジフェニルフルベンをこの橙色の溶液に添加し、混合物を一晩攪拌する。60cm³ の水を暗赤色溶液に添加すると、その溶液が黄色になり、そしてこの溶液をエーテルで抽出処理する。エーテル層をMgSO₄で乾燥し、濃縮しそして残留物を-35℃で放置して結晶化させる。5.1g (42%) の1,1-シクロペンタジエニル-(9-フルオレニル)-ジフェニルメタンがベージュ色の粉末として得られる。

2.0g (5.0mmol) のこの化合物を20cm³ のテトラヒドロフランに溶解し、6.4 cm³ (10mmol) ブチルリチウムの1.6 モル濃度ヘキサン溶液を0℃で添加する。この混合物を室温で15分攪拌した後に、溶剤をストリッピングによって除きそして赤色の残渣を油圧式真空装置で乾燥し、ヘキサンで数回洗浄する。生成物を油圧式真空装置での減圧下に乾燥した後に、赤色の粉末を1.16g (5.00mmol) のZrCl₄の懸濁液に-78℃で添加する。ゆっくり加温した後にこの

混合物を室温で更に2時間攪拌する。ピンク色に着色した懸濁液を63フリットで濾過する。この桃赤色の残渣を20cm³ のCH₂Cl₂で洗浄し、油圧式真空装置で乾燥しそして120cm³ のトルエンにて抽出処理する。溶剤をストリッピングで除きそして油圧式真空装置で乾燥した後に、0.55g のジルコニウム錯塩が桃赤色の結晶粉末として得られた。

反応混合物の桃赤色濾液を濃縮しそして残渣を-35℃で放置して結晶化させる。更に0.45gの錯塩がCH₂Cl₂から析出した。総収量は1.0g (36%)である。補正元素分析。質量スペクトルはM⁺ = 556を示した。¹H-NMRスペクトル(100 MHz, CDCl₃): 6.90~8.25(m, 16, Flu-H, Ph-H), 6.40 (m, 2, Ph-H), 6.37(t, z, Cp-H), 5.80 (t, z, Cp-H)。

メタロセンのジメチルメチレン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを文献のJ. Am. Chem. Soc. 110, (1988), 6255に従って製造した。

- 27 -

実施例 3

乾燥した16-dm³容器を窒素で洗浄し、10 dm³の液状プロピレンで満たす。メチルアルミノキサンの30cm³のトルエン溶液(40 mmolのAl₂、メチルアルミノキサンの平均オリゴマー度 n=2.0)を添加し、混合物を15分間攪拌する。これに平行して12.4mg(0.223 mmol)のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドをメチルアルミノキサンの15cm³のトルエン溶液(20 mmol Al₂)に溶解する。15分後に、この溶液を反応器に導入しそして70℃の重合温度にする。重合は1時間後に終了した。2.19kgのポリプロピレンが得られる。これは176.6 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

VN= 385cm³/g、M_w = 519,000、M_n = 173,000、M_w/M_n = 3.0、SI= 95.9%、n_{sp}/c = 36.7; MFI 230/5 = 0.2 dg/分。

実施例 4

- 28 -

実施例 3と同様に実施するが、11.9mg(0.021 mmol)のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。重合温度は60℃であり、重合時間は1時間である。0.95kgのポリプロピレンが得られる。これは79.8 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

VN= 459cm³/g、M_w = 547,000、M_n = 188,000、M_w/M_n = 2.9、SI= 96.5%、n_{sp}/c = 38.4; MFI 230/5 = < 0.1 dg/分。

実施例 5

実施例 3と同様に実施するが、10.5mg(0.033 mmol)のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。重合温度は50℃であり、重合時間は80分である。0.69kgのポリプロピレンが得られる。これは28.0 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

- 29 -

- 32 -

- 30 -

$VN = 565 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 584,000$ 、 $M_n = 241,500$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $SI = 95.9\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 36.4$ ； $MFI_{230/5} = <0.1 \text{ dg/分}$ 。

実施例 6

実施例 3と同様に実施するが、 30.1 mg (0.054 mmol) のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。重合温度は 40°C であり、重合は1時間で終わる。

0.35 kg のポリプロピレンが得られる。これは 11.6 kg (ポリプロピレン)/ g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 664 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 925,000$ 、 $M_n = 329,000$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ 、 $SI = 96.7\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 40.1$ ； $MFI_{230/5} = <0.1 \text{ dg/分}$ 。

実施例 7

実施例 3と同様に実施するが、 40.0 mg (0.072 mmol) のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。重合温度は 30°C であり、

重合は2時間で終わる。

0.50 kg のポリプロピレンが得られる。これは 6.3 kg (ポリプロピレン)/ g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 788 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 1.05 \times 10^5$ 、 $M_n = 367,000$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ 、 $SI = 97.1\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 46.0$ ； $MFI_{230/5} = <0.1 \text{ dg/分}$ 。

実施例 8

実施例 3と同様に実施するが、 10.9 mg (0.022 mmol) のフェニル(メチル)メチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。

2.05 kg のポリプロピレンが得られる。これは 188.1 kg (ポリプロピレン)/ g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 305 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 435,000$ 、 $M_n = 181,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $SI = 96.1\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 37.4$ ； $MFI_{230/5} = 0.5 \text{ dg/分}$ 。

実施例 9

実施例 4と同様に実施するが、 13.5 mg (0.027

- 3 1 -

mmol) のフェニル(メチル)メチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。

0.94 kg のポリプロピレンが得られる。これは 69.5 kg (ポリプロピレン)/ g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 364 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 490,000$ 、 $M_n = 188,500$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ 、 $SI = 97.0\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 40.2$ ； $MFI_{230/5} = 0.25 \text{ dg/分}$ 。

実施例 10

実施例 6と同様に実施するが、 35.0 mg (0.071 mmol) のフェニル(メチル)メチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。重合は5時間で終わる。

1.77 kg のポリプロピレンが得られる。これは 10.1 kg (ポリプロピレン)/ g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 545 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 554,000$ 、 $M_n = 205,000$ 、 $M_w/M_n = 2.7$ 、 $SI = 96.9\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 39.4$ ； MFI

- 3 2 -

$_{230/5} = <0.1 \text{ dg/分}$ 。

実施例 11

実施例 3と同様に実施するが、 30 mg (0.061 mmol) のフェニル(メチル)メチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いる。重合温度は 22°C であり、重合時間は5時間である。

0.83 kg のポリプロピレンが得られる。これは 5.5 kg (ポリプロピレン)/ g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 750 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 925,000$ 、 $M_n = 330,500$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ 、 $SI = 98.1\%$ 、 $n_{\text{DVA}} = 54.7$ ； $MFI_{230/5} = <0.1 \text{ dg/分}$ 。

実施例 3~11は、文献から公知の最良のハフノセンにて達成されたのより大きい分子量の重合体が優れたメタロセン活性と共にジルコノセンにて得られることを実証している。

実施例 12

乾燥した $16 \cdot \text{dm}^3$ 容器を鹽素で洗浄し、 1.6 dm^3 の水素 (0.1 bar に相当する) および 10 dm^3 液状

- 3 3 -

- 33 -

- 3 4 -

プロピレンで満たす。メチルアルミノキサンの 30cm^3 のトルエン溶液 (40 mmol の A2、メチルアルミノキサンの平均オリゴマー度 $n=20$) を添加し、この混合物を15分間攪拌する。これに平行して 20.2mg (0.047 mmol) のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム・ジクロライドをメチルアルミノキサンの 15cm^3 のトルエン溶液 (20 mmol A2) に溶解する。15分後に、この溶液を反応器に導入しそして 50°C の重合温度にする。重合は2時間後に終了する。1.38kgのシンジオタクチック・ポリプロピレンが得られる。これは $34.2\text{ kg (ポリプロピレン) / g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。}$

$VN = 117\text{ cm}^3/\text{g}$; $M_w = 101,000$, $M_n = 45,150$,
 $M_w/M_n = 2.2$; $SI = 95.0\%$, $BIM = 35\text{ Nmm}^{-2}$;
 $MFI\ 230/5 = 44\text{ dg/分}$ 。

実施例13

実施例12と同様に実施するが、8 Ndm² の水素 (0.5 barに相当する) および 11.9 mg (0.028 mmol) のメタロセンを用いる。重合温度は 60°C であり、重合は2時間後に終了する。

$MFI\ 230/5 = 0.25\text{ dg/分}$ 。

実施例15

実施例12と同様に実施するが、 10.3mg (0.019 mmol) のジフェニルメチレン-(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム・ジクロライドを用いる。重合は4時間後に終了する。

1.78kgのポリプロピレンが得られる。これは $43.2\text{ kg (ポリプロピレン) / g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。}$

$VN = 430\text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 434,000$, $M_n = 179,500$,
 $M_w/M_n = 2.4$, $SI = 96.7\%$, $n_{av} = 38.5$ 。

¹³C-NMRによると、重合体鎖は不飽和鎖末端を有していない。

実施例16

実施例12と同様に実施するが、40 Ndm² の水素 (2.5 barに相当する) および 10.7 mg (0.019 mmol) のジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムを用いる。重合は1時間後に終了する。

1.06kgのポリプロピレンが得られる。これは

$9.2\text{ kg (ポリプロピレン) / g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。}$

1.19kgのシンジオタクチック・ポリプロピレンが得られる。これは $50.0\text{ kg (ポリプロピレン) / g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。}$

$VN = 85.0\text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 74,100$, $M_n = 35,000$,
 $M_w/M_n = 2.1$, $SI = 96.1\%$, $BIM = 35\text{ Nmm}^{-2}$;
 $MFI\ 230/5 = 123\text{ dg/分}$ 。

実施例14

実施例12と同様に実施するが、40 Ndm² の水素 (2.5 barに相当する) および 12.0 mg (0.028 mmol) のメタロセンを用いる。重合温度は 60°C であり、重合は3時間後に終了する。

2.34kgのシンジオタクチック・ポリプロピレンが得られる。これは $65.0\text{ kg (ポリプロピレン) / g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。}$

$VN = 68\text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 57,100$, $M_n = 22,850$,
 $M_w/M_n = 2.5$, $SI = 97.2\%$, $BIM = 40\text{ Nmm}^{-2}$;

$99.1\text{ kg (ポリプロピレン) / g (メタロセン) \times 時のメタロセン活性に相当する。}$

$VN = 137\text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 88,700$, $M_n = 39,400$,
 $M_w/M_n = 2.3$, $SI = 96.9\%$, $n_{av} = 39.1$, $BIM = 39\text{ Nmm}^{-2}$ 。

実施例12~16は、分子量が水素を用いて調整できることを示している。

実施例17

乾燥した 16-dm^3 容器を真空で洗浄し、 10 dm^3 液状プロピレンで満たす。メチルアルミノキサンの 30cm^3 のトルエン溶液 (40 mmol の A2、メチルアルミノキサンの平均オリゴマー度 $n=20$) を添加し、この混合物を15分間攪拌する。

これに平行して 10.3mg (0.024 mmol) のジメチルメチレン-(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム・ジクロライドをメチルアルミノキサンの 15cm^3 のトルエン溶液 (20 mmol A2) に溶解する。15分後に、この溶液を反応器に導入しそして 70°C の重合温度にする。重合は1時間後に終了する。

1.33kgのシンジオタクチック-ポリプロピレンが得られる。これは129.1 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 105 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 84,300$ 、 $M_n = 39,900$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ 、 $SI = 94.6\%$ 、 $BIH = 33 \text{ Hmn}^{-1}$ 、 $MPI \ 230/5 = 97 \text{ dg/分}$ 。

実施例18

実施例17と同様に実施するが、13.9mg(0.032 mmol)のメタロセンを用いる。重合温度は60℃であり、重合は2.5時間で終了する。

2.56kgのシンジオタクチック-ポリプロピレンが得られる。これは73.7 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 125 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 95,250$ 、 $M_n = 45,950$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ 、 $SI = 94.6\%$ 、 $MPI \ 230/5 = 55 \text{ dg/分}$ 。

実施例19

実施例17と同様に実施するが、26.4mg(0.061

mmol)のメタロセンを用いる。重合温度は50℃である。

1.25kgのシンジオタクチック-ポリプロピレンが得られる。これは47.3 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 135 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 114,500$ 、 $M_n = 55,750$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ 、 $SI = 95.0\%$ 、 $MPI \ 230/5 = 27.5 \text{ dg/分}$ 。

実施例20

実施例17と同様に実施するが、36.6mg(0.085 mmol)のメタロセンを用いる。重合温度は40℃である。

0.5 kgのシンジオタクチック-ポリプロピレンが得られる。これは13.7 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 155 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 129,000$ 、 $M_n = 56,000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$ 、 $SI = 96.0\%$ 、 $MPI \ 230/5 = 17.3 \text{ dg/分}$ 。

- 39 -

実施例21

実施例17と同様に実施するが、51.5mg(0.119 mmol)のメタロセンを用いる。重合温度は25℃でそして重合は4時間で終了する。

0.98kgのシンジオタクチック-ポリプロピレンが得られる。これは4.8 kg(ポリプロピレン)/g(メタロセン)×時のメタロセン活性に相当する。

$VN = 200 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $M_w = 175,500$ 、 $M_n = 66,550$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ 、 $SI = 95.7\%$ 、 $MPI \ 230/5 = 6.3 \text{ dg/分}$ 。

実施例17~21は、文献から公知のメタロセンのジメチルメチレン-(9-フルオレニル)-(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-ジクロライドを用いて、文献(J. Am. Chem. Soc., 110 (1988)、6255)で判るのより明らかに大きい分子量の重合体が本発明の重合法によって個々の重合温度で製造できることを示している。

- 40 -

重合温度 [℃]	M_w [g/mol] 本発明	上記文献
70	84,300	55,000
60	95,250	52,000
50	114,500	69,000
25	175,500	133,000

特に、25℃以上の重合温度での分子量の顕著な低下や50℃以下の重合温度での一定の分子量への減少が本発明の重合法では生じない。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

- 42 -

- 41 -

第1頁の続き

④発明者	フオルケル・ドーレ	ドイツ連邦共和国、ケルクハイム／タウヌス、ハツテルス ハイメル・ストラーセ、15
④発明者	ウアルター・シュバレ ック	ドイツ連邦共和国、リーデルバツハ、ズルツ バツヒエ ル・ストラーセ、63

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成10年(1998)10月6日

【公開番号】特開平2-274703
 【公開日】平成2年(1990)11月8日
 【年通号数】公開特許公報2-2748
 【出願番号】特願平2-55181
 【国際特許分類第6版】

C08F 10/00 MJF
 4/642 MFG

【F1】

C08F 10/00 MJF
 4/642 MFG

手続補正書

平成9年3月7日

特許庁長官 広井 秀 光 殿

1. 事件の表示

平成2年特許第55181号

2. 補正をする者

申出との関係 特許出願人

名称 ヘキスト・アクテングゼルシャフト

3. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門2丁目8番1号(虎の門電気ビル)

(電話 03(3502)1476 代)

氏名 弁護士(6955) 広 井 秀 光 氏

4. 補正の対象

1) 明細書の発明の名称の欄

2) 明細書の特許請求の範囲の欄

3) 明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

1) 発明の名称を以下の通りに補正する:

「シンジオクタックターポリオレフィンの製造方法、その方法で使用するメ
 タロセンおよびこれを含む触媒」

2) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。

3) 明細書第5頁第3行の「製造方法に関する。」を「製造方法、それを用い
 るメタロセン化合物およびこれを含むポリオレフィン製造用触媒に関する。」と
 補正する。

4) 同頁第11～12行の「ジブチルアルミニウムクロライド」を「ジブ
 テルアルミニウムクロライド」と補正する。

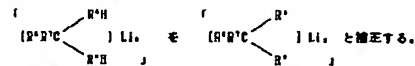
5) 明細書第8頁第15～18行の「多いシンジオクタック指数・・・でさ
 る方法」を「多いシンジオクタック指数のシンジオクタックターポリオレフィ
 ンを高収率で得ることを可能とする方法」と補正する。

6) 明細書第8頁下から第10行および第10頁下から第3行の「サタニウ
 ム」を「チタン」と補正する。

7) 明細書第10頁第11行の「製造方法に関する。」の後に改行して以下の
 記載を挿入する:

「本発明は、更にこの方法で使用する式(1)のメタロセンおよびメタロセ
 ンと式(II)および/または(III)のアルミノキサンとより成るオレフィン重合
 用触媒に関する。」

8) 明細書第14頁第8行の下記化学式



9) 明細書第18頁第15行の「最初に」を「最初に導入した」と補正する。

10) 明細書第19頁第5行の「予備活性化」を「予備活性化」と補正する。

11) 同頁第8～7行の「改定する。」の後に改行して以下を挿入する:

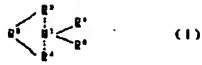
「従って、本発明は式(1)のメタロセン化合物と式(II)および/または(III)
 のアルミノキサンとを混合することによって得られるポリオレフィン製造用
 触媒に関する。」

12) 明細書第23頁末行の「触媒押込速度」を「触媒押込密度」と補正する。

13) 明細書第38頁第4行の「n... = 39.1、」の後に「WPI 230/5 = 35
 dg/分」と補正する。

2. 特殊溶媒の範囲

1) 式(1)

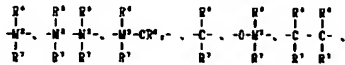


(式中、Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブまたはタンタルであり、

R²およびR³は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数6~10のアリールオキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基または炭素原子数6~10のアリールアルケニル基を意味し、

R⁴およびR⁵は互いに異なっており、中心原子Mと共にサンドイッチ構造を形成し得る単位-または多環状水素基を意味し、

R⁶は



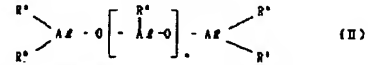
-M¹、-M²、-M³、-M⁴、-M⁵、-M⁶、-M⁷、-C¹、-C²、-C³、-C⁴、-C⁵、-C⁶、-C⁷または-C⁸を意味し、その際R⁶、R⁷およびR⁸は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数6~40のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキルアリール基を意味するかまたは

R⁶およびR⁷またはR⁶およびR⁸はそれぞれそれらの結合する原子と一線に横って環を形成し、そして

M¹は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。]

で表されるメタロセン化合物。

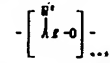
2) 請求項1に記載のメタロセン化合物と式(II)



(式中、R⁴は炭素原子数1~8のアルキル基でありそして

nは2~50の整数である。]

で表される環状の構造および/または式(III)



(式中、R⁴およびnは上記の意味を有する。)

で表される環状の両端のアルミノキサンとより成る、ポリオレフィン製造用触媒。

3) 請求項1の式(1)で表されるメタロセン化合物と請求項2に記載の式(1)

および/または(II)のアルミノキサンとを混合することによって得られるポリオレフィン製造用触媒。

4) 式 R¹-C≡C-R²

(式中、R¹およびR²は互いに同じでも異なってもよく、水素原子または炭素原子数1~20のアルキル基であるかまたは

R¹およびR²はそれらが結合する原子と一線に環を形成していてもよい。)

で表されるオレフィンを溶媒状態で、膨潤状態でまたは気相において-60~200℃の温度、0.5~100 barの圧力のもとで、遷移金属成分としてのメタロセンと請求項2に記載の式(II)および/または(III)のアルミノキサンとより成る触媒の存在下に重合または共重合することによってシンジオタクチックポリオレフィンを製造するに当たって、重合を、遷移金属成分が請求項1に記載のメタロセン化合物である触媒の存在下に実施することを特徴とする、上記シンジオタクチックポリオレフィンの製造方法。

5) 請求項4に従って製造されたシンジオタクチックポリオレフィンをフィルムおよび、押出成形、射出成形、ブロー成形または圧縮成形による成形体の製造に用いる方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.